

converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-219149

(P2004-219149A)

(43) 公開日 平成16年8月5日(2004.8.5)

(51) Int. Cl. ⁷	F 1	テーマコード (参考)
GO 1 N 27/64	GO 1 N 27/64	B
GO 1 N 27/62	GO 1 N 27/62	J
HO 1 J 49/10	GO 1 N 27/62	K
HO 1 J 49/26	GO 1 N 27/62	L
	GO 1 N 27/62	M
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2003-4488 (P2003-4488)
 (22) 出願日 平成15年1月10日 (2003.1.10)

(71) 出願人 000004123
 J F E エンジニアリング株式会社
 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号
 (71) 出願人 502317493
 株式会社 アイディエックス・テクノロジー
 東京都品川区東五反田一丁目25番11号
 (74) 代理人 100058479
 弁理士 鈴江 武彦
 (74) 代理人 100091351
 弁理士 河野 哲
 (74) 代理人 100088683
 弁理士 中村 誠
 (74) 代理人 100084618
 弁理士 村松 貞男

最終頁に続く

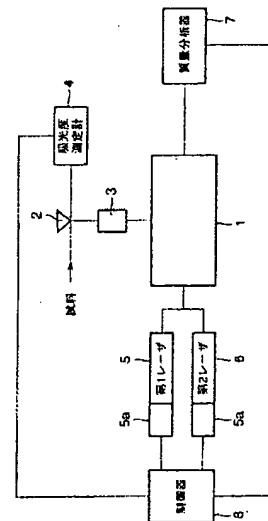
(54) 【発明の名称】 レーザイオン化質量分析方法およびレーザイオン化質量分析装置

(57) 【要約】

【課題】試料中に含有される標的物質の有機化合物を高感度に分析することができるレーザイオン化質量分析方法を提供する。

【解決手段】試料の吸光度を測定して吸収ピークを示す波長を第1のレーザ光の初期波長 λ_{1i} に設定し、励起された標的物質をイオン化させるのに十分なエネルギーを有する光の波長を第2のレーザ光の初期波長 λ_{2i} に設定する工程と、第2のレーザ光の波長を λ_{2i} に固定し、第1のレーザ光の波長を λ_{1i} を基準として変化させるように、試料に第1のレーザ光と第2のレーザ光とを照射して標的物質の質量分析を行い、第1のレーザ光の最適波長 λ_{1o} を決定する工程と、第1のレーザ光の波長を λ_{1o} に固定し、第2のレーザ光の波長を λ_{2i} を基準として変化させるように、試料に第1のレーザ光と第2のレーザ光とを照射して標的物質の質量分析を行い、第2のレーザ光の最適波長 λ_{2o} を決定する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

試料に第 1 のレーザ光と第 2 のレーザ光とを照射し、試料中の標的物質をイオン化して質量分析する方法であって、

試料の吸光度を測定して吸収ピークを示す波長を第 1 のレーザ光の初期波長 λ_{1i} に設定し、初期波長 λ_{1i} の第 1 のレーザ光を照射することによって励起された標的物質をイオン化させるのに十分なエネルギーを有する光の波長を第 2 のレーザ光の初期波長 λ_{2i} に設定する工程と、

第 2 のレーザ光の波長を初期波長 λ_{2i} に固定し、第 1 のレーザ光の波長を第 1 の初期波長 λ_{1i} を基準として変化させるように、試料に第 1 のレーザ光と第 2 のレーザ光とを照射して標的物質の質量分析を行い、第 1 のレーザ光の最適波長 λ_1 を決定する工程と、
第 1 のレーザ光の波長を最適波長 λ_1 に固定し、第 2 のレーザ光の波長を第 2 の初期波長 λ_{2i} を基準として変化させるように、試料に第 1 のレーザ光と第 2 のレーザ光とを照射して標的物質の質量分析を行い、第 2 のレーザ光の最適波長 λ_2 を決定する工程とを有することを特徴とするレーザイオン化質量分析方法。

【請求項 2】

試料に請求項 1 の方法によって求められた最適波長 λ_1 を有する第 1 のレーザ光と最適波長 λ_2 を有する第 2 のレーザ光とを照射し、標的物質をイオン化して質量分析することを特徴とするレーザイオン化質量分析方法。

【請求項 3】

請求項 1 の方法を実施するレーザイオン化質量分析装置であって、試料中の標的物質のイオン化を行うための真空容器と、真空容器内に試料を導入する試料導入手段と、試料の吸光度を測定する吸光度測定計と、真空容器内に導入された試料に第 1 のレーザ光を照射する第 1 のレーザと、第 1 のレーザ光の波長を調整する第 1 の波長調整手段と、真空容器内に導入された試料に第 2 のレーザ光を照射する第 2 のレーザと、第 2 のレーザ光の波長を調整する第 2 の波長調整手段と、真空容器内に導入された試料に第 1 のレーザ光と第 2 のレーザ光とを照射することにより生成した標的物質のイオンの分析を行う質量分析器とを具備したことを特徴とするレーザイオン化質量分析装置。

【請求項 4】

前記真空容器は第 1 および第 2 のレーザ光を増感する多面鏡システムを有することを特徴とする請求項 3 記載のレーザイオン化質量分析装置。

【請求項 5】

さらに、前記吸光度測定計および前記質量分析器に接続され、前記第 1 の波長調整手段および第 2 の波長調整手段を制御する制御手段を具備したことを特徴とする請求項 3 または 4 記載のレーザイオン化質量分析装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機化合物をリアルタイムで直接分析するためのレーザイオン化質量分析方法およびレーザイオン化質量分析装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

例えば一般廃棄物、産業廃棄物などの焼却炉、汚泥焼却炉などの各種焼却炉、熱分解炉、溶融炉などから排出される排ガスには、有害な有機化合物が含まれていることが確認されており、その中でも極めて猛毒の多塩素化ダイオキシンおよびその誘導体（以下「ダイオキシン類」という）の高感度な分析方法の開発が望まれている。

【0003】

そこで、高感度分析が可能なレーザ分析法の適用が考えられている。測定技術の 1 つとして、超音速分子ジェット法とレーザ多光子イオン化法とを組み合わせることにより、試料中の塩素化有機化合物のスペクトルを測定するという提案がなされている（たとえば非特

許文献1)。この提案では、試料を真空中に噴出させ、瞬時に絶対零度近傍まで冷却することによって、スペクトルを単純化している。しかし、この提案ではダイオキシンの検出下限がppbオーダーであり、排ガス中のダイオキシン類を直接分析するには $10^5 \sim 10^6$ 倍の濃縮または高感度化が必要になり、検出が困難であるという問題がある。

【0004】

また、試料にレーザ光を照射して標的物質を選択的にイオン化させ、標的物質を検出する方法が提案されている（たとえば特許文献1）。しかし、この方法でナノ秒パルスレーザを用いてレーザ光を照射した場合、スペクトル幅が狭くなる。しかも、ダイオキシン類のような塩素原子を含む有機化合物を直接分析しようとする、塩素原子数が多くなるにつれて、いわゆる重原子効果により励起三重項状態にある標的物質の励起寿命が短くなる。このため、十分な感度を得ることができないという問題がある。 10

【0005】

また、第1のレーザ光で励起され、励起三重項状態に移動した標的物質をイオン化できるように、固定波長の第2のレーザ光を使用することによりイオン化効率を向上させる方法が提案されている（たとえば特許文献2）。この方法でイオン化効率が向上する理由は以下の通りであるとされている。すなわち、ダイオキシン類を第1の波長を有する第1のレーザ光で励起状態 S_1 に励起させると、内部重原子効果により速やかに励起状態 T_1 にエネルギー移動する。この励起状態 T_1 の寿命は μs 程度と励起状態 S_1 の寿命に対して長いので、励起状態 T_1 にある分子をイオン化するための第2の波長を有する第2のレーザ光を照射することで効率的にイオン化することが可能となる。 20

【0006】

ここで、排ガスなどの試料で標的物質以外の夾雑物が多く存在する場合、夾雑物の影響をなくして高感度な検出を行うためには、標的物質に特異的な波長を有するレーザ光を照射する必要がある。ところが、現状で使用されている第2のレーザ光は、標的物質をイオン化するのに十分なエネルギーを持つという観点だけから、その波長が設定されている。また、標的物質を基底状態から励起状態へ移行させるための第1のレーザ光も最適な波長であるかどうかは全く不明である。例えば、大きなエネルギーを与えた場合、ダイオキシン類中の塩素原子が脱離して構造が変化し、正確なダイオキシン類イオン量の検出ができなくなるという問題がある。そして、多様な標的物質の各々について、標的物質を基底状態から励起状態へ移行させるための第1のレーザ光および励起状態からイオン化状態へ移行させるための第2のレーザ光の両方について最適な波長を探索する方法は知られていない。したがって、ダイオキシン類を従来よりもさらに高感度に検出できる余地がある。 30

【0007】

【非特許文献1】

Rapid Commun. Mass Spectrom 誌、第7巻、183（1993年）

【0008】

【特許文献1】

特開平8-222181号公報

【0009】

【特許文献2】

特開2002-202289号公報

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、試料中に含有される標的物質の有機化合物を高感度に分析することができるレーザイオン化質量分析方法およびレーザイオン化質量分析装置を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明に係るレーザイオン化質量分析方法は、試料に第1のレーザ光と第2のレーザ光と 50

を照射し、試料中の標的物質をイオン化して質量分析する方法であって、試料の吸光度を測定して吸収ピークを示す波長を第1のレーザー光の初期波長 $\lambda_{1,i}$ に設定し、初期波長 $\lambda_{1,i}$ の第1のレーザー光を照射することによって励起された標的物質をイオン化させるのに十分なエネルギーを有する光の波長を第2のレーザー光の初期波長 $\lambda_{2,i}$ に設定する工程と；第2のレーザー光の波長を初期波長 $\lambda_{2,i}$ に固定し、第1のレーザー光の波長を第1の初期波長 $\lambda_{1,i}$ を基準として変化させるように、試料に第1のレーザー光と第2のレーザー光とを照射して標的物質の質量分析を行い、第1のレーザー光の最適波長 λ_1 を決定する工程と；第1のレーザー光の波長を最適波長 λ_1 に固定し、第2のレーザー光の波長を第2の初期波長 $\lambda_{2,i}$ を基準として変化させるように、試料に第1のレーザー光と第2のレーザー光とを照射して標的物質の質量分析を行い、第2のレーザー光の最適波長 λ_2 を決定する工程とを有することを特徴とする。 10

【0012】

本発明に係るレーザーイオン化質量分析方法は、試料に上記の方法によって求められた最適波長 λ_1 を有する第1のレーザー光と最適波長 λ_2 を有する第2のレーザー光とを試料に照射し、標的物質をイオン化して質量分析することを特徴とする。

【0013】

本発明に係るレーザーイオン化質量分析装置は、上記の方法を実施する装置であって、試料中の標的物質のイオン化を行うための真空容器と、真空容器内に試料を導入する試料導入手段と、試料の吸光度を測定する吸光度測定計と、真空容器内に導入された試料に第1のレーザー光を照射する第1のレーザーと、第1のレーザー光の波長を調整する第1の波長調整手段と、真空容器内に導入された試料に第2のレーザー光を照射する第2のレーザーと、第2のレーザー光の波長を調整する第2の波長調整手段と、真空容器内に導入された試料に第1のレーザー光と第2のレーザー光とを照射することにより生成した標的物質のイオンの分析を行う質量分析器とを具備している。 20

【0014】

本発明に係るレーザーイオン化質量分析装置では、前記真空容器は第1および第2のレーザー光を増感する多面鏡システムを有することが好ましい。

【0015】

本発明に係るレーザーイオン化質量分析装置は、さらに、前記吸光度測定計および前記質量分析器に接続され、前記第1の波長調整手段および第2の波長調整手段を制御する制御手段を具備することが好ましい。 30

【0016】

【発明の実施の形態】

本発明は、試料に第1のレーザー光と第2のレーザー光とを照射し、試料中の標的物質をイオン化して質量分析する方法および装置を対象としている。第1のレーザー光は標的物質を基底状態から励起状態へ移行させる。第2のレーザー光は標的物質を励起状態からイオン化状態へ移行させる。本発明では、第1のレーザー光および第2のレーザー光の最適波長を容易に探索でき、最適波長を有する第1のレーザー光および第2のレーザー光を用いて標的物質を高感度に検出できるという効果が得られる。 40

【0017】

本発明においては、予め第1のレーザー光の初期波長および第2のレーザー光の初期波長を設定しておき、所定の手順でそれぞれのレーザー光の波長を変化させることによって最適波長を決定する。

【0018】

第1のレーザー光の初期波長 $\lambda_{1,i}$ は、試料の吸光度を測定して、その吸収ピークの波長に設定する。

【0019】

第2のレーザー光の初期波長 $\lambda_{2,i}$ は、初期波長 $\lambda_{1,i}$ の第1のレーザー光を照射することによって励起された標的物質をイオン化させるのに十分なエネルギーを有する光の波長に設定される。この第2のレーザー光の初期波長 $\lambda_{2,i}$ は、実験的に求めることができる。 50

【0020】

第2のレーザ光の初期波長 λ_{2i} は、たとえば以下のような計算に基づいて設定してもよい。まず、標的物質のイオン化エネルギー I_p を計算により求める。この計算としては、たとえば分子軌道法を用いることができる。次に、第1のレーザ光の初期波長 λ_{1i} をエネルギーに換算してエネルギー E_{1i} を求める。このエネルギー E_{1i} を基底状態と励起状態とのエネルギー差であるとして仮に設定する。次いで、 $I_p - E_{1i} \leq E_{2i}$ を満たす任意のエネルギー E_{2i} を求め、このエネルギー E_{2i} を波長に換算し、この波長を第2のレーザ光の初期波長 λ_{2i} に設定する。

【0021】

本発明においては、第2のレーザ光の波長を初期波長 λ_{2i} に固定し、第1のレーザ光の波長を第1の初期波長 λ_{1i} を基準として変化させるように、試料に第1のレーザ光と第2のレーザ光とを照射して標的物質の質量分析を行い、検出感度の高い波長を第1のレーザ光の最適波長 λ_1 として決定し、さらに第1のレーザ光の波長を最適波長 λ_1 に固定し、第2のレーザ光の波長を第2の初期波長 λ_{2i} を基準として変化させるように、試料に第1のレーザ光と第2のレーザ光とを照射して標的物質の質量分析を行い、検出感度の高い波長を第2のレーザ光の最適波長 λ_2 として決定する。こうして、第1のレーザ光の最適波長と第2のレーザ光の最適波長との組み合わせを容易に探索することができる。

【0022】

したがって、最適波長 λ_1 の第1のレーザ光によって標的物質を特異的に基底状態から励起状態へ移行させ、最適波長 λ_2 の第2のレーザ光によって標的物質を特異的に励起状態からイオン化状態へ移行させることができるので、標的物質を極めて高感度に検出できる。

【0023】

【実施例】

以下、図面を参照して、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0024】

図1は本実施例に係るレーザイオン化質量分析装置の概略図である。図1において、真空容器1内で試料中の標的物質がイオン化される。本実施例の真空容器1内にはレーザ光を多重反射させて集光することにより増感する多面鏡システム（図示せず）が設けられている。多面鏡システムはたとえば特開2001-108657号公報に開示されている。試料はバルブ2および試料導入部3を通して真空容器1内へ導入される。また、試料の吸光度が吸光度測定計4によって測定される。真空容器1の近傍には、試料に第1のレーザ光を照射する第1のレーザ5と、試料に第2のレーザ光を照射する第2のレーザ6とが設けられている。第1のレーザ5および第2のレーザ6はそれぞれ波長調整部5a、6aを有する波長可変レーザである。真空容器1内に導入された試料に第1のレーザ光と第2のレーザ光とを照射することにより標的物質のイオンが生成する。このイオンは、質量分析器7により測定される。第1のレーザ5および第2のレーザ6は制御器8によって制御される。

【0025】

試料導入部3としては、ピンホールの開いたヘアピン状のバルブやパルスバルブを用いることができる。また、キャピラリカラムなどを使用して真空容器1内に直接試料を分子線として導入してもよい。本実施例では、ガステック社製の高沸点有機物低濃度発生装置PD-230を用いた。

【0026】

吸光度測定計4としては、紫外-可視分光光度計などを用いることができる。本実施例では島津製作所製の紫外-可視分光光度計を用いた。

【0027】

第1のレーザ5および第2のレーザ6には波長可変レーザが用いられるが、YAGレーザ、半導体レーザ、エキシマーレーザ、チタンサファイアレーザなどのいずれでもよい。本

実施例ではスペクトラ・フィジクス社およびHOYAコンティニウム社製のレーザを各々用いた。

【0028】

質量分析器7としては、飛行時間型質量分析計、二重収束型質量分析計、四重極質量分析計、イオントラップ式質量分析計などを用いることができる。本実施例ではR. M. Jordan社製の飛行時間型質量分析装置を用いた。

【0029】

標的物質として2, 3, 7, 8-テトラクロロジベンゾ-p-ジオキシンを選択し、第1のレーザ光および第2のレーザ光の最適波長の組み合わせを探索した例について説明する。

10

【0030】

まず、試料をバルブ2から吸光度測定計4に導入し、吸光度測定を行った。その結果、308 nm近傍に吸収ピークがあることを確認した。この吸光度測定計4により得られた吸収ピーク波長を制御器8に送り、波長調整部5aを制御して第1のレーザ5の初期波長 λ_{1i} として設定した。一方、第2のレーザ6の初期波長 λ_{2i} を分子軌道法により計算した標的物質のイオン化エネルギー7.99 eVより312 nmに設定した。

【0031】

第2のレーザ光の波長を312 nmに固定し、第1のレーザ光の波長を308 nmを中心として0.01 nm刻みでスキャンさせながら、イオン化した試料を質量分析器7で検出した。その結果、第1のレーザ光の波長を294.09 nmとしたときに、最も高い検出強度が得られた。この波長を第1のレーザ光の最適波長として決定した。

20

【0032】

次に、第1のレーザ光の波長を294.09 nmに固定し、第2のレーザ光の波長を312 nmを中心として0.01 nm刻みでスキャンさせながら、イオン化した試料を質量分析器7で検出した。その結果、第2のレーザ光の波長を330.80 nmとしたときに、最も高い検出強度が得られた。この波長を第2のレーザ光の最適波長として決定した。

【0033】

さらに、上記で得られた第1のレーザ光の最適波長および第2のレーザ光の最適波長を用いた場合、標的物質の検出下限値は1.0 ng/m³であり、極めて高感度であった。

30

【0034】

【発明の効果】

以上詳述したように本発明によれば、試料中に含有される標的物質の有機化合物を高感度に分析することができるレーザイオン化質量分析方法およびレーザイオン化質量分析装置を提供できる。

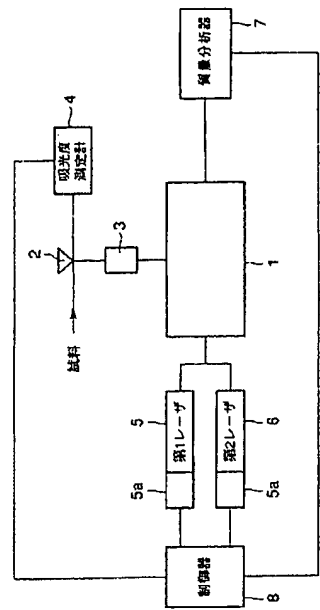
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例におけるレーザイオン化質量分析装置の概略図。

【符号の説明】

1…真空容器、2…バルブ、3…試料導入部、4…吸光度測定計、
5…第1のレーザ、6…第2のレーザ、7…質量分析器、8…制御器。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F 1

テーマコード(参考)

H 0 1 J 49/10

H 0 1 J 49/26

(74)代理人 100092196

弁理士 橋本 良郎

(72)発明者 永野 英樹

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日本鋼管株式会社内

(72)発明者 千野 淳

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日本鋼管株式会社内

(72)発明者 桐原 直俊

東京都品川区東五反田一丁目25番11号 株式会社アイディエックス・テクノロジーズ内

(72)発明者 北田 学文

東京都品川区東五反田一丁目25番11号 株式会社アイディエックス・テクノロジーズ内

(72)発明者 高橋 健二

東京都品川区東五反田一丁目25番11号 株式会社アイディエックス・テクノロジーズ内

(72)発明者 鈴木 康夫

東京都品川区東五反田一丁目25番11号 株式会社アイディエックス・テクノロジーズ内

(72)発明者 市村 禎二郎

東京都世田谷区玉堤1-11-12-501

Fターム(参考) 5C038 GG07 GH02 GH10 HH02 HH28